

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-144732

(43)Date of publication of application : 28.05.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/60

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 09-302150

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 04.11.1997

(72)Inventor : NISHIYAMA TOSHIHIKO

KURIHARA JUNKO

HARADA MANABU

SAKATA KOJI

OKADA SHINAKO

## (54) BATTERY COMPOSITE ELECTRODE AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery which is increased in capacity and having a large power density with excellent cycle characteristic by including a nitrogenous compound high polymer and a quinone compound as active material in at least one of positive and negative electrodes.

SOLUTION: An active material, consisting of a nitrogenous compound high polymer and a quinone compound, is included in at least one of positive and negative electrodes. The mole ratio of the nitrogenous compound high polymer to the quinone is preferably set to 0.25:0.75-0.75:0.25. The examples of the nitrogenous compound high polymer include an aromatic ring-containing nitrogenous compound high polymer, such as polyaniline, polypyrimidine and the like. Examples of the quinone compound include benzoquinone, anthraquinone and the like. The mixture of the powder of the nitrogenous compound high polymer with the powder of the quinone compound is used as the active material. Alternatively, the nitrogenous compound high polymer is dipped in a solution of the quinone compound, and this is used as the active material. Further, high molecular polymer obtained by polymerizing the nitrogenous compound high polymer under the presence of the quinone compound is used as the active material.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-144732

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/60

H 0 1 M 4/60

4/02

4/02

B

10/40

10/40

Z

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-302150

(22) 出願日 平成9年(1997)11月4日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 西山 利彦

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 栗原 淳子

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 原田 学

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高橋 昭男 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用複合電極とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 活物質として導電性高分子を用いた電極と、これを用いた二次電池において、容量が大きく、サイクル性に優れ、パワー密度の大きいものを得る。

【解決手段】 電極を構成する正負極の少なくとも一方の電極に、活物質として含窒素化合物高分子とキノン類化合物が含まれている電池用複合電極を形成し、これを用いて電池を構成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極を構成する正負極の少なくとも一方の電極に、活物質として含窒素化合物高分子とキノン類化合物が含まれていることを特徴とする電池用複合電極。

【請求項2】 含窒素化合物高分子：キノン類化合物のモル比が、0.25：0.75～0.75：0.25であることを特徴とする請求項1記載の電池用複合電極。

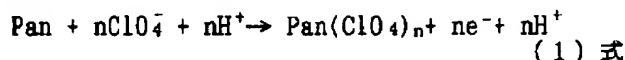
【請求項3】 含窒素化合物高分子の粉末とキノン類化合物の粉末とを混合し、これを活物質として用いることを特徴とする電池用複合電極の製造方法。

【請求項4】 含窒素化合物高分子を、キノン類化合物の溶液中に含浸し、これを活物質として用いることを特徴とする電池用複合電極の製造方法。

【請求項5】 含窒素化合物高分子を重合する際に、キノン類化合物存在下で重合反応させた高分子重合体を活物質として用いることを特徴とする電池用複合電極の製造方法。

【請求項6】 請求項1または2記載の電池用複合電極を用いたことを特徴とする電池。

## 正極（ポリアニリン）



## 負極（リチウム金属）



## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電池用電極とこれを用いた電池に関し、特に容量が大きく、サイクル特性に優れ、大きなパワー密度が得られるものである。

## 【0002】

【従来の技術】以下酸化還元反応をするものを活物質とし、この活物質と、必要に応じて導電性付与剤（導電性補助剤）、バインダーを含む活物質層を有するものを電極と称することとする。近年、ポリアセチレン、ポリアニリンなどの導電性高分子が、電気化学的にドーピング、脱ドーピングすることを利用して、軽量で高出力密度の二次電池を構成しようという研究が盛んに行われている。例えばポリアニリンを利用した電池では、正極にポリアニリン、負極にリチウム金属を用いた二次電池が提案されている。このタイプの電池の正極、負極の充電時の反応は以下の式（1）、（2）で与えられる。

## 【0003】

## 【化1】

20

【0004】前記式（1）で示される正極反応においては、ドーパントアニオンのドーピング、脱ドーピング反応が電池反応（酸化還元反応）として利用され、ここでは例えば  $\text{ClO}_4^-$  がドーパントアニオンとして利用されている。nはドーピング率を表し、例えばポリアニリンの場合、0.5が最大であることが知られている。つぎに前記式

$$\text{容量}(\text{mAh/g}) = 26950 \times \left( \frac{\text{反応関与電子数}}{\text{分子量}} \right) \quad (3) \text{式}$$

【0006】ポリアニリンの場合、分子量（高分子の場合はモノマーユニットの分子量）は92g、反応関与電子数は、前記（1）式からドーピング率を50%として0.5個なので、容量は144mAh/gと計算される。一般に導電性高分子のドーピング、脱ドーピングの酸化還元反応は可逆性が良い。これは、高分子マトリックス（導電性高分子）が無機材料に比べて比較的柔軟な構造を有しているため、高分子マトリックス中へのドーパントのドーピング、脱ドーピングの際、高分子マトリックスの体積の増大、減少が可逆性良く生じるためである。

【0007】このようにポリアニリンなどの導電性高分子を活物質として電極に利用した二次電池においては、以下のような3つの問題点が指摘されている。第1の問題点は、この種の電池は、充放電サイクルに伴い、活物質が十分可逆性を有しているのに、電池（電極）として

（1）、式（2）で示される反応式から、正極、負極それぞれの容量（mAh/g）を算出する方法について説明する。正負極の活物質の容量（mAh/g）は、次の式（3）で与えられる。

## 【0005】

## 【数1】

30

はサイクル性を失う場合があることである。

【0008】その理由を図1を用いて説明する。図1は集電体1と、この上に設けられた活物質2とカーボンなどの導電性付与剤3がバインダーで成形された活物質層からなる電極の構成を示す説明図である。電池反応は電解質と活物質2との間で生じ、電子は活物質2に接触する集電体1あるいは導電性付与剤3を介して伝達される。したがって良好なサイクル性を得るためには、活物質2の酸化還元反応の可逆性のみならず、導電性付与剤3、集電体1、活物質2間の電子伝導性が維持されてなければならない。

【0009】導電性高分子を活物質2に利用した場合、電池反応、すなわち充放電反応に伴い、活物質2の体積の膨張収縮が生じる。つまりドーパントアニオンの高分子マトリックス（活物質2（導電性高分子））へのドーピング

50

## 3

(充電)時に体積が膨張、脱ドーブ(放電)時に体積が収縮する。すると体積の膨張、収縮のない集電体1との接触面での界面抵抗が大きくなり、電子伝導性が失われ、結果として活物質2の可逆性が確保されているにも関わらず、電池(電極)としてはサイクル性を失うことになる。

【0010】第2の問題点は、体積あたりの容量が小さいということである。その理由は、導電性高分子を活

## 4

質とした電極はその密度が小さいため、重量当たりの容量に比べて体積当たりの容量は、他の無機材料系活物質と比べて小さくなってしまいうからである。表1は無機材料系活物質と高分子系活物質(有機物)の重量当たりと体積当たりの容量を比較したものである。

【0011】

【表1】

活物質名	密度	重量当たりの容量 (mAh/g)	体積当たりの容量 (mAh/dm <sup>3</sup> )
LiCoO <sub>2</sub>	5.1	137	698
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.3	104	447
ポリアニリン	1.3	144	187

重量当たりの容量×密度=体積当たりの容量

【0012】表1中、LiCoO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は無機材料系活物質の一例、ポリアニリンは高分子系活物質(有機物)の一例である。表1から分かるように、高分子系活物質の重量当たりの容量は無機材料系活物質と比較して遜色ないが、密度が小さいため、体積当たりの容量は小さくなってしまふ。

【0013】第3の問題点はパワー密度である。電池(電極)のパワー密度は、活物質の酸化還元反応速度と電解質中の反応関与イオンの拡散速度で決定されるが、一般的には後者の方が遅いため、電解質中のイオン拡散速度に支配される。電解質中のイオン拡散速度は、イオン半径が小さい方が速い。したがって、前記(1)式で示したようなドーパントアニオンのドーブ、脱ドーブを利用した電池反応においては、比較的イオン半径の大きいClO<sub>4</sub><sup>-</sup>のようなイオンを利用するため、イオン拡散速度が遅くなりパワー密度が小さくなってしまふ。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】よって本発明の課題は、活物質として導電性高分子を用いた電極と、これを用いた二次電池において、容量が大きく、サイクル性に優れ、パワー密度の大きいものを得ることにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明の第1の発明は、電極を構成する正負極の少なくとも一方の電極に、活物質として含窒素化合物高分子とキノン類化合物が含まれていることを特徴とする電池用複合電極である。第2の発明は、含窒素化合物高分子：キノン類化合物のモル比が、0.25：0.75～0.75：0.25、さらに好ましくは0.33：0.66～0.66：0.33であることを特徴とする第1の発明に記載の電池用複合電極である。第3の発明は、含窒素化合物高分子の粉末とキノン類化合物の粉末とを混合し、これを活物質として用いることを特徴とする電池用複合電極の製造方法である。第4の発明は、含窒素

化合物高分子を、キノン類化合物の溶液中含浸し、これを活物質として用いることを特徴とする電池用複合電極の製造方法である。第5の発明は、含窒素化合物高分子を重合する際に、キノン類化合物存在下で重合反応させた高分子重合体を活物質として用いることを特徴とする電池用複合電極の製造方法である。第6の発明は、前記第1または第2の発明に記載の電池用複合電極を用いたことを特徴とする電池である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下図1を利用して本発明の電池用複合電極について説明する。本発明の電極は、例えば集電体1の上に、活物質2と導電性付与剤3とともにバインダーが混合され、成形された活物質層が設けられたものである。そしてこのような電極が、正負極のうち少なくとも一方の電極として用いられ、電解質(電解液)とセパレータを介して、もう一方の電極と対向配置されて電池が構成される。

【0017】本発明において前記集電体1は、金属、あるいはカーボンなど電子伝導性を有する導電性付与剤が配合されたポリスチレンなどの高分子材料からなる導電性シートなどが用いられる。前記活物質2は、キノン類化合物と含窒素化合物高分子との複合物(混合物)からなる複合活物質である。このように複合活物質が用いられているので、本発明の電極を電池用複合電極(単に複合電極、あるいは電極という場合もある)とよぶ。活物質2に配合される含窒素化合物高分子としては、ポリアニリン、ポリピリジン、ポリピリミジンなどの芳香環含窒素化合物高分子などを例示することができる。キノン類化合物としてはベンゾキノン、アントラキノンなどのキノン基を有する化合物などを例示することができる。

【0018】複合活物質において、含窒素化合物高分子：キノン類化合物のモル比は、0.25：0.75～0.75：0.25、好ましくは0.33：0.66～

## 5

0.66:0.33とされる。含窒素化合物のモル分率が0.25未満であるとサイクル性が改善されないことがあり、0.75をこえると容量が低下する場合がある。

【0019】このような電極において、キノン類化合物としてベンゾキノン、含窒素化合物高分子としてポリアニリンを例にとり、電極反応（酸化還元反応）を説明する。図2はベンゾキノンとポリアニリンからなる活物質を用いた複合電極の酸化還元反応を示している。図2に示すように、複合電極中のベンゾキノンは、近接するポリアニリンと酸化還元反応するので、酸化還元反応が促進されると考えられている。このとき複合電極中のベンゾキノンは、ポリアニリンと水素結合を生じており、これにより電極中に固定化され、電解液中への拡散が抑制されている。

【0020】含窒素化合物高分子の添加によるキノン類化合物の電解液中への拡散抑制効果を調べるために、活物質としてベンゾキノン（キノン類化合物）を単独で用いたベンゾキノン単独電極と、ポリアニリン（含窒素化合物高分子）をベンゾキノンと複合した活物質を用いたポリアニリン複合電極を作製し、それぞれを純水中に放置し、経時的に伝導度の変化を測定した結果を図3に示す。図3のグラフからわかるように、ポリアニリン複合電極では、伝導度の変化がキノン単独電極に比べて緩やかである。これは、ポリアニリン複合電極では、ポリアニリンの窒素原子がベンゾキノンのキノン基と水素結合して、本来水溶性のベンゾキノンが電極に固定されているのに対し、ベンゾキノン単独電極では経時的に電極からベンゾキノンの拡散が生じているためである。

【0021】このような構成により、本発明の電池用複合電極においては以下のような3つの作用効果が得られる。

#### 1 サイクル性の改善

第1の作用効果は、活物質（高分子マトリックス（導電性高分子））の体積変化を小さくするためにプロトン反応を利用すること、および含窒素高分子化合物の複合によるキノン類化合物の電解液中への離脱の抑制によって、サイクル性が改善されることである。すなわち酸化還元反応に関与するイオンサイズが大きいと、活物質である高分子マトリックス（導電性高分子）の体積変化が大きい。高分子マトリックス（活物質）の体積変化が大きいと、活物質のサイクル性が保持されているのに、集電体などの活物質と接触する部位の接触抵抗が増大し、電池（電極）としてサイクル寿命が失われることになる。

【0022】この点を改善するためには、イオンサイズの小さいプロトンを利用することが有効である。プロトンはイオンサイズが小さいため、高分子マトリックス内部におけるプロトン吸脱着による高分子マトリックスの体積変化が抑制され、その結果活物質に接触する集電体

## 6

などとの接触抵抗増大を抑制することが可能である。本発明においてはプロトンを利用する物質として、含窒素化合物高分子、キノン類化合物を用い、両者を複合することにより、サイクル性の優れた電池（電極）を得ることができる。

【0023】さらにキノン類化合物単独電極の場合、サイクルを重ねる毎にキノン類化合物の電解液中への拡散、電極からの離脱が生じ、この結果容量が減少し、十分なサイクル性が得られない。そこで含窒素化合物高分子を添加すると、含窒素化合物高分子の窒素原子とキノン基酸素との水素結合により、キノン類化合物の電解液中への離脱が抑制され、サイクル性が改善される。

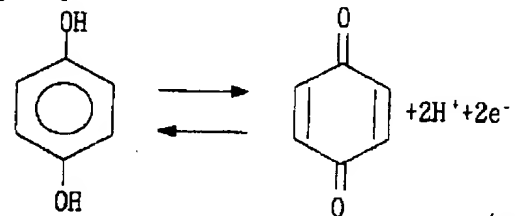
#### 【0024】2 容量の改善

第2の作用効果は、2電子反応をするキノン類化合物を電極活物質に利用できるため、容量が増大することである。すなわち前記（3）式によれば、容量を大きくするためには、反応関与電子数を多くするか、分子量を小さくする方法が有効である。キノン類化合物は、下記

（4）式にベンゾキノンを例として示すように、1分子あたり2電子反応をするため、1電子反応の多くの材料、例えばポリアニリンなどと比べて非常に大きな容量をもっている。

#### 【0025】

##### 【化2】



（4）式

【0026】例えばこの式（4）に示されるベンゾキノンは、分子量が108である。前記（3）式から計算すれば、重量当たりの容量は499 mA h/g、体積当たりの容量は520 mA h/dm<sup>3</sup>にも達する。この値は表1で示した無機材料系活物質と比べても遜色がない。

【0027】しかしながら、キノン類化合物は電子伝導性を持たず、また低分子のため電池電極中の活物質として用いた場合、経時的に電解液中に拡散してしまう。すなわち、キノン類化合物単独の活物質を用いた電極から構成された電池は、初期性能に対する性能劣化が著しくなる。したがって、大容量を有するキノン類化合物を活物質として利用するためには、キノン類化合物を電極中に固定する必要がある。

【0028】そこで、本発明においてはキノン類化合物を含窒素化合物と複合することにより、キノン類化合物のキノン基酸素と含窒素化合物高分子の窒素原子との間に水素結合が生じ、低分子のキノン類化合物を、高分子の含窒素化合物高分子に結合させて、電極中に固定化することが可能となる。したがってキノン類化合物の電解

液中への拡散を抑制して、大容量のキノン類化合物を利用した電極と、これを用いた大容量の二次電池を得ることができる。

### 【0029】3 パワー密度の改善

第3の作用効果は、電解質中のイオン拡散速度の大きなプロトン反応イオンとして利用すること、および含窒素化合物の複合によるキノン類化合物の酸化還元反応の促進によって、パワー密度が改善されることである。すなわちパワー密度を改善するためには、電解質中のイオン拡散速度を早くすることが必要である。このため、イオン半径の小さいプロトンを利用することが望ましい。これは、プロトンがアルカリ金属、アルカリ土類金属イオンなどよりも拡散係数が大きいためである。したがってプロトンを利用すれば大きなパワー密度を有する電池を得ることができる。

【0030】ここで、プロトンを利用する酸化還元材料として、含窒素化合物高分子のみでは容量が小さい。またキノン類化合物は容量は大きい、上述のように単独では電解液中へのキノン類化合物の拡散が生じ、電池性能を経時的に保つことができない。そこで両化合物を複合化することにより、含窒素化合物高分子にキノン類化合物を固定させ、キノン類化合物の電解液中への拡散を抑制し、プロトンの早いイオン拡散速度により大きなパワー密度を得ることができる。さらには含窒素化合物高分子の複合により、前記(4)式に示したキノン類化合物の酸化還元反応が促進される。これは、含窒素化合物高分子の窒素原子がキノン基と相互作用するため、この結果酸化還元反応、すなわち電池用電極としての充放電反応が促進され、さらにパワー密度が改善される。

### 【0031】

【実施例】以下、実施例を示して本発明の電池用複合電極と、これを用いた電池の具体的な製造方法とともに、その作用効果を明らかにする。本発明の電池用複合電極は、以下に示す実施例1、2、3の製造方法のいずれによっても製造することができる。

### 【0032】<実施例1>

(含窒素化合物高分子とキノン類化合物との複合活物質の作製) 1Mのアニリン水溶液に、2Mのパラトルエンスルホン酸鉄エタノール溶液を滴下し、室温で5時間放置し、アニリンを重合した。この溶液を真空濾過した後メタノールで洗浄し、パラトルエンスルホン酸がドーピングされた黒色のポリアニリン(含窒素化合物高分子)を得た。このポリアニリンの導電率を、四端子法で測定したところ、 $15\text{ S/cm}$ であった。つぎにこのポリアニリンの理論容量を計算するために、元素分析をしたところ、ポリアニリンのドーブ率は0.37であり、理論容量は、前記(3)式から $106.6\text{ mAh/g}$ を得た。つぎにこの粉末状のポリアニリン $1\text{ mol}$ と、粉末状のベンゾキノン(キノン類化合物) $1\text{ mol}$ を、メノウ乳鉢中で混合した。この複合方法を表2中では混合法

と称する。こうして得られた複合活物質の理論容量は $307\text{ mAh/g}$ であった。

【0033】(正極用電極の作製) このポリアニリン/ベンゾキノン複合活物質と、導電性付与剤であるカーボンと、バインダーであるポリフッ化ビニリデン(PVDF)を、重量比60:20:20の割合でメノウ乳鉢中で混合した後、さらにノルマルメチルピロリドン(NMP)を加え、混合を続け、PVDFが完全に溶解したことを確認し、スクリーン印刷法で縦、横各 $2\text{ cm}$ のサイズで導電性シート(集電体)上に印刷した。つぎにこれを $80^\circ\text{C}$ の真空恒温槽に入れ、 $50\text{ torr}$ 以下で1時間放置しNMPを揮発させた。こうして得られた活物質層の厚みは $100\text{ }\mu\text{m}$ 、重量は $42\text{ mg}$ であった。この正極用電極(電池用複合電極)の理論容量は $7.75\text{ mAh}$ であった。この電極をベルジャー内のガラス製ビーカーの中に入れ、 $40\text{ torr}$ 以下で30分放置した後、電解液として1Mパラトルエンスルホン酸水溶液を注入し、電極中に含浸した。

【0034】(負極用電極の作製) 負極用電極は、ポリピリジンを活物質として用いること以外、正極と同様の方法で作製した。集電体上に印刷形成された活物質層の厚みは $80\text{ }\mu\text{m}$ 、重量は $31\text{ mg}$ であった。得られた負極用電極の理論容量は、 $10.72\text{ mAh}$ であった。

【0035】(電池の組立) 正極および負極用電極を、二枚、プロピレンカーボネート製のセパレータを介し、1Mのパラトルエンスルホン酸(pTS)水溶液中で対向させ電池を組み立てた。この電池を3組作製し、以下の3通りの充放電試験を実施した。この電池の理論容量は、正極、負極の理論容量のうち、小さい方の容量で規定されることから、正極容量と同じ $7.75\text{ mAh}$ であった。

【0036】(電池性能の測定) 得られた電池の特性を測定するため、以下の3つの充放電試験を実施した。結果を表2にまとめて示す。

### 1 容量の測定

電池に $0.8\text{ V}$ の定電圧を1時間通電した後、 $1\text{ C}$ 放電の条件下で $0.1\text{ V}$ まで放電させ、放電カーブから出現容量を求めた。

### 2 サイクル性の測定

電池に $0.8\text{ V}$ の定電圧を印加した後、 $1\text{ C}$ 放電を行い、 $0.4\text{ V}$ まで放電した。この操作を繰り返し、サイクル毎に放電容量を測定し、初回容量(初期容量)と比較した。

### 3 パワー密度の測定

電池に $0.8\text{ V}$ の定電圧を印加した後、放電電流を $0.1\text{ C}$ 、 $1\text{ C}$ 、 $10\text{ C}$ 、 $100\text{ C}$ と増加させ、放電容量を測定し、 $0.1\text{ C}$ 放電時の容量と比較した。

【0037】<比較例1>比較例1は、正極活物質中にポリアニリンを含まないこと以外は、実施例1と同様の方法で電池を組み立て、同様の充放電試験を実施し、結

果を表2に示した。

【0038】＜比較例2＞比較例2は、正極活物質中にベンゾキノンを含まないこと以外は実施例1と同様の方法で電池を組み立て、同様の充放電試験を実施し、結果を表2に示した。

【0039】＜実施例2＞実施例1と同様の方法でポリアニリンを合成し、活物質としてポリアニリンのみが含まれる活物質層を集電体上に設けた。つぎにこれを1Mのベンゾキノン水溶液中に浸漬し、室温で2時間放置した後、引き上げ、真空中で水を揮発させ、ポリアニリンとベンゾキノンとの複合活物質を形成し、複合電極とした。この複合方法を表2中では浸漬法と称する。こうして得られた電極を正極用とし、負極には実施例1と同様の方法でポリピリジンを活物質にした電極を用い、実施例1と同じ構造の電池に組み立て、実施例1と同様の充放電試験を実施し、結果を表2に示した。このように、含窒素化合物高分子とキノン類化合物を複合する方法として、粉末状の含窒素化合物高分子とキノン類化合物を混合する他に、含窒素化合物高分子、あるいはこれを含む活物質層をキノン類化合物溶液中に浸漬することによっても複合活物質が得られ、本発明の複合電極を作製することができ、同様の効果を得ることができる。

【0040】＜実施例3＞重合溶液中にベンゾキノンを1Mの濃度で含ませてポリアニリンを重合させ、ポリアニリンとベンゾキノンの複合物を得た他は、実施例1と同様の条件で電極を作製した。この複合方法を表2中では重合法と称する。こうして得られた電極を正極用とし、負極には実施例1と同様の方法でポリピリジンを活物質にした電極を用い、実施例1と同じ構造の電池に組み立て、実施例1と同様の充放電試験を実施し、結果を表2に示した。このように、含窒素化合物高分子とキノン類化合物を複合する方法として、含窒素化合物高分子重合時に、キノン類化合物が同時に存在した状態で重合させても複合活物質を得ることができ、これを用いて複合電極を構成すれば同様の効果を得ることができる。

【0041】＜実施例4＞粉末状のポリピリジン（含窒素化合物高分子）1molと粉末状のアントラキノン（キノン類化合物）1molをメノウ乳鉢中で混合した（混合法）。このポリピリジン／アントラキノン複合粉末（複合活物質）と、導電性付与剤であるカーボンと、

バインダーであるポリフッ化ビニリデン（PVDF）を、重量比60：20：20の割合でメノウ乳鉢中で混合した後、さらにノルマルメチルピロリドン（NMP）を加えて混合を続け、PVDFが完全に溶解したことを確認した後、スクリーン印刷法で縦、横各2cmの活物質層を導電性シート（集電体）上に印刷した。つぎにこれを80℃の真空恒温槽に入れ、50torr以下で1時間放置し、NMPを揮発させて負極用の電極とした。この負極と、正極として比較例1と同様の方法でポリアニリンを活物質にした電極を用い、実施例1と同じ構造の電池に組み立て、同様の充放電試験を実施し、結果を表2に示した。このように、含窒素化合物高分子としてポリアニリンの他に、ポリピリジンなどの芳香環中に窒素を含む化合物を用いても同様の効果が得られる。

【0042】＜実施例5＞実施例1と同様の方法で正極、負極電極を形成した。これらを1Mのトリフロロ酢酸（CF<sub>3</sub>COOH）を含むフロピレンカーボネート（PC）溶液（電解液）中で、セパレーターを介して対向させて電池を組み立て、実施例1と同様の充放電試験を実施し、結果を表2に示した。表2から、本発明の複合電極は、水溶液系の電解液のみならず、非水溶液系にプロトン源を添加した溶液系でも同様の効果が得られることがわかる。放電レートが水溶液系と比較して小さいが、これは水溶液と有機系電解液（非水溶液系電解液）とのイオン導電率の違いに起因するものであり、同じ有機電解液を用いた電池を構成した、以下に示す比較例3と比べれば高い放電レートが得られていることがわかる。

【0043】＜比較例3＞比較例1と同じ方法で正極、負極電極を形成し、これを1Mのトリフロロ酢酸（CF<sub>3</sub>COOH）を含むフロピレンカーボネート溶液（電解液）中でセパレーターを対向させ電池を組み立て、実施例1と同様の充放電試験を実施し、結果を表2に示した。

【0044】表2の結果より、比較例とくらべて、本発明に係る実施例においては容量、サイクル数、放電レートにおいて、総合的に優れたものが得られることが明らかである。

【0045】

【表2】

10

20

30

40



	正極	負極	複合 方法	電解質	理論容量 (mAh)	出現容量 (mAh) 出現率 (%)	サイクル 数	放電レ ート C
実施例 1	ポリアニリン ベンゾキノン	ポリピリジン	混合法	pTS H <sub>2</sub> O	7.75	4.25 54	1000	100
比較例 1	ポリアニリン	ポリピリジン	——	pTS H <sub>2</sub> O	3.21	1.01 31.6	1000	10
比較例 2	ベンゾキノン	ポリピリジン	——	pTS H <sub>2</sub> O	6.54	2.00 30.6	100	0.1
実施例 2	ポリアニリン ベンゾキノン	ポリピリジン	浸漬法	pTS H <sub>2</sub> O	8.21	4.98 60.6	1200	100
実施例 3	ポリアニリン ベンゾキノン	ポリピリジン	重合法	pTS H <sub>2</sub> O	7.72	5.01 64.8	4000	100
実施例 4	ポリアニリン	ポリピリジン アントラキノン	混合法	pTS H <sub>2</sub> O	3.12	1.21 38.8	800	10
実施例 5	ポリアニリン ベンゾキノン	ポリピリジン	混合法	CF <sub>3</sub> COOH PC	8.01	6.32 78.9	3000	10
比較例 3	ポリアニリン	ポリピリジン	——	CF <sub>3</sub> COOH PC	3.55	0.54 15.2	1600	0.1

サイクル数：初期容量の 60% 以下となるサイクル数

放電レート：0.1C 放電に対し、60% 以下になる放電レート

【0046】＜実施例 6＞ポリアニリン（含窒素化合物高分子）とベンゾキノン（キノン類化合物）とのモル比をかえて、実施例 1 と同様の方法で電池を組み立てて、同様の充放電試験を実施し、初回容量（初期容量）と、100 サイクル後の容量を測定した。結果を理論容量とともに図 4 のグラフに示す。図 4 において、横軸はポリアニリンとベンゾキノンの複合活物質におけるポリアニリンのモル分率を示し、ゼロは活物質が全てベンゾキノンの場合（比較例 2 に対応する）、0.5 は活物質に含まれるポリアニリンとベンゾキノンがモル比で 1 : 1 の場合（実施例 1 に対応する）、1 は活物質が全てポリアニリンで構成されている場合（比較例 1 に対応する）である。理論容量は、前記式（3）で示されている重量あたりの容量（mAh/g）である。例えばポリアニリンのモル分率がゼロのとき、理論容量はベンゾキノンの容量、すなわち 499 mAh/g、ポリアニリンのモル分率が 1 のとき、理論量はポリアニリンの容量、すなわち 106 mAh/g である。

【0047】このグラフより、理論容量はポリアニリンのモル分率の増大にともなって減少するが、実際に出現する初期容量は、ポリアニリンのモル分率がゼロから 0.66（2/3）まではほぼ一定で、これよりも増大すると徐々に減少する。しかしポリアニリンのモル分率が 0.75 程度までは、比較的大きな初期容量が得られている。

【0048】また、初期容量と 100 サイクル後の容量との差、すなわち容量の減少率をみると、ポリアニリンのモル分率が増大すると、この減少率が小さくなることからわかる。これは、比較例 2（活物質がベンゾキノンの

みの電極を用いた場合）において、初期容量に対して 60% の容量を保持するサイクル数が 100 であるのに対し、比較例 1（活物質がポリアニリンのみの電極を用いた場合）において、初期容量に対して 60% の容量を保持するサイクル数が 1000 であることにもよく一致している。

【0049】グラフより、この減少率を小さくするためにはポリアニリンのモル分率を 0.25 以上、好ましくは 0.33 以上とするとよいことがわかる。したがって、ポリアニリンとベンゾキノンの複合活物質を用いた複合電極、およびこれを用いた電池において、ポリアニリンのモル分率を 0.25～0.75、好ましくは 0.33～0.66 とすると、大きな容量とサイクル性を確保することができる。

#### 【0050】

【発明の効果】本発明においては、以下のような効果を奏することができる。第 1 の効果は、活物質（高分子マトリックス（導電性高分子））の体積変化を小さくすることができるプロトン反応を利用すること、および含窒素高分子化合物の複合によるキノン類化合物の電解液中への離脱の抑制によって、サイクル性が改善されることである。第 2 の効果は、2 電子反応をするキノン類化合物を電極活物質に利用できるため、容量が増大することである。第 3 の効果は、電解質中のイオン拡散速度の大きなプロトンを反応イオンとして利用すること、および含窒素化合物の複合によるキノン類化合物の酸化還元反応の促進によって、パワー密度が改善されることである。

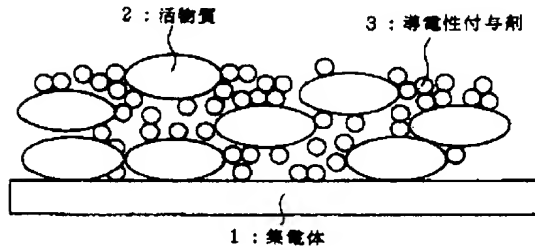
#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 電極の構成を表す説明図（断面図）である。

【図2】 ポリアニリン（含窒素化合物高分子）とベンゾキノン（キノン類化合物）の相互作用を表す説明図である。

【図3】 ポリアニリン（含窒素化合物高分子）の添加によるベンゾキノン（キノン類化合物）の水溶液中への拡散抑制効果を表すグラフである。

【図1】

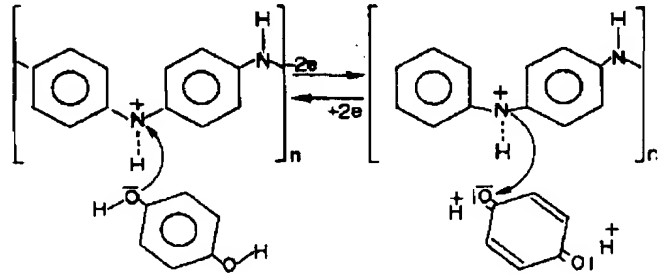


【図4】 実施例6のポリアニリン（含窒素化合物高分子）とベンゾキノン（キノン類化合物）のモル比を変化させた場合の、理論容量、および初期容量と100サイクル後の容量の測定結果を示すグラフである。

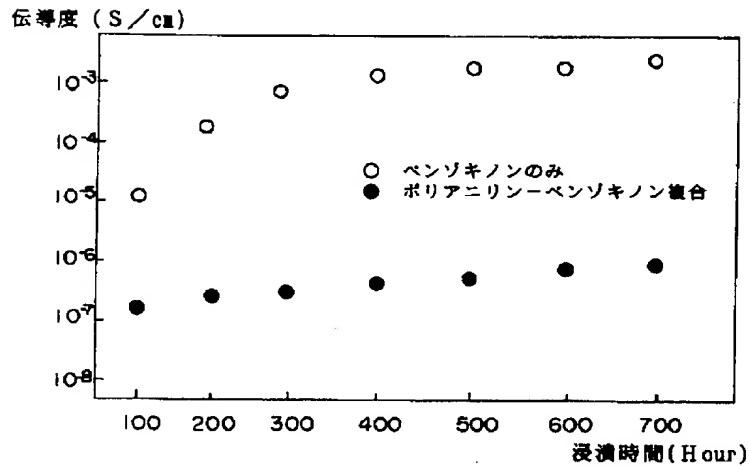
【符号の説明】

2…活物質

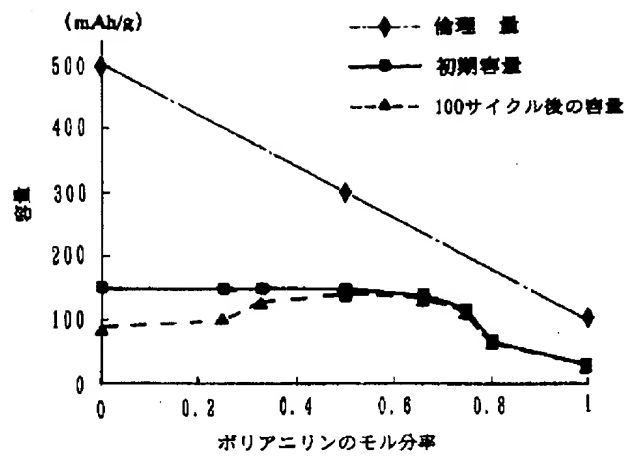
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 坂田 幸治  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(72)発明者 岡田 志奈子  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内